

## 老化団子のみかけの活性化エネルギーと 自由体積分率 (第2報)

0℃および25℃貯蔵団子に及ぼす粳米粉粒度の  
影響と米粉種類(糯, 粳)の比較

勝田 啓子<sup>\*\*\*</sup>, 高橋 洋子<sup>\*</sup>, 佐藤恵美子<sup>\*\*\*</sup>

(<sup>\*</sup>新潟大学教育学部, <sup>\*\*\*</sup>県立新潟女子短期大学)

平成6年7月15日受理

### Apparent Activation Energies and Fractional Free Volumes of Retrograded Dangos (Part 2)

Effects of Particle Sizes of Non-Glutinous Rice Powder Stored at 0℃ and 25℃,  
and Comparison of Rice Powder Species (Glutinous and Non-Glutinous)

Keiko KATSUTA, <sup>\*\*\*</sup> Yoko TAKAHASHI<sup>\*</sup> and Emiko SATO<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Faculty of Education, Niigata University, Niigata 950-21

<sup>\*\*\*</sup>Niigata Women's College, Niigata 950

The creep behaviors for "Dangos," which were prepared with various particle sizes of non-glutinous rice powder and were stored at 0 and 25℃ for 1 and 24 h, were measured in the temperature range of 10 to 55℃. The apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , and fractional free volumes,  $f_0$ , were calculated, then these parameters were compared with those obtained from glutinous one. The values of  $\Delta H_a$  for "Dangos" prepared with non-glutinous rice powders were smaller and the values of  $f_0$  were larger than those with glutinous rice powders with any particle size. "Dango" prepared with 150-200 mesh of non-glutinous rice powder possessed the maximal  $\Delta H_a$  and minimal  $f_0$ , it was independent of storage temperature (0℃, 25℃) and storage time (1 h, 24 h), as same as glutinous one stored at 0℃.

These results suggested that "Dango" prepared with coarse powder possessed the porous structure resulted in the presence of clump of particulated aggregates. While, "Dango" prepared with 150-200 mesh powder had a fine packed structure. The structure of "Dango" prepared with glutinous rice powders was finer than that with non-glutinous one.

(Received July 15, 1994)

**Keywords:** retrogradation 老化, "Dango" 団子, creep クリープ, fractional free volume 自由体積分率, activation energy 活性化エネルギー, non-glutinous rice 粳米.

### 1. 緒 言

デンプンの老化は、周知のごとく、「 $\alpha$ -デンプンが時間とともに、自発的に天然デンプンのように不溶性の状態に変化すること」<sup>1)</sup>である。

米デンプンは、①結晶領域、②主にアミロースからなる粗なアモルファス領域、③アミロペクチン枝からなる内部結晶アモルファス領域の3領域からなる部分的に結晶化したglassy polymerであると、Biliaderisら<sup>2)</sup>が報告しているが、これは一般の粳種デンプンに当てはまる定義である。糊化が完全であれば、デンプ

<sup>\*\*</sup> 現 奈良女子大学生生活環境学部。

ンの結晶領域は溶融し、アモルファス領域はガラス転移している。したがって、老化という現象は、結晶構造の回復（結晶化）だけでは説明できず、ゲル化（gelation）という方が適当である場合が多く、「デンプン分子が自然に会合し、部分的に密な状態に移行する状態を老化とすべきである」と言われている<sup>1)</sup>。Hoseney<sup>3)</sup>もその著書の中で、「デンプン・ペーストが冷やされるとゲルを形成する」と述べており、Leloup<sup>4)</sup>は、濃厚（1.5% w/w以上）なデンプン溶液を冷却すると、相分離<sup>5) 6)</sup>と局所的な結晶化<sup>7)</sup>によって不透明で弾性的なゲルを形成するとしている。

このようなデンプンの老化あるいはゲル化は、一般にアミロペクチンよりアミロースの方が速く、アミロースのゲル化は2, 3時間以内に起こる<sup>7)</sup>が、アミロペクチンは非常に長い時間（数週間）を要する<sup>8)</sup>と言われている。そして、アミロースの老化は分子量 $10^4 \sim 10^5$ のものが最も速く<sup>9) 10)</sup>、梗米デンプンのアミロペクチンには重合度1,000程度の超長鎖画分が5~14%存在するが、糯米デンプンには存在しないと言われている<sup>11)</sup>。また、アミロペクチンはアミロースの老化を抑制するとも指摘されている<sup>5)</sup>。したがって、一般に言われるように、糯米デンプンより梗米デンプンの方が老化しやすいと考えられる。

しかし、既報<sup>12) ~14)</sup>で団子の老化を速度論的に検討した際、団子では、老化に伴う硬化は、梗団子より糯団子の方が、室温（25℃）で2~4倍、低温（0℃）では11~21倍も速くなった<sup>14)</sup>。そして、梗団子を室温（25℃）で貯蔵した場合は、米粉の粒子が細くなるにしたがって老化速度は小となった<sup>12)</sup>が、低温（0℃）で貯蔵すると、糯団子同様150~200メッシュの画分で老化速度が最大となった<sup>14)</sup>。

前報<sup>15)</sup>では、糯団子を低温（0℃）貯蔵すると、中間画分である150~200メッシュの米粉で調製した団子の活性化エネルギー $\Delta H_a$ が最大となり、逆に基準温度での自由体積分率 $f_0$ は最小となり、これがこの画分の団子が最も老化速度が大きいという結果<sup>14)</sup>に対応するものであることを明らかにした。

そこで、本報では、なぜ梗団子より糯団子の硬化速度が大となるのかを推測するために、梗団子を低温（0℃）で1時間および24時間貯蔵してクリープ挙動の温度依存性を求め、みかけの活性化エネルギーと自由体積分率および温度定数を算出し、前報<sup>15)</sup>での糯団子との比較を試みることにした。そして、25℃貯蔵の団子で同様に活性化エネルギーと自由体積分率を

Table 1. Amounts of water added to non-glutinous rice powder for preparing the "Dango" dough

Mesh	Amount of water (g/100 g powder)
60-100	75
100-150	75
150-200	80
200-250	85
250-	90

求め、貯蔵温度の影響を検討することとした。

## 2. 実験材料および方法

### (1) 供試米粉

新潟米（梗米）を水分23%に調湿し、同搗式で製粉したものを購入し、前報<sup>15)</sup>同様60, 100, 150, 200, 250メッシュの篩を設置したマルトール（株）製のロータップ型篩振盪機（リプロモデルSC-D）を用い、1時間振盪させ篩別した。

### (2) 団子の調製

各々の粒度画分の米粉に蒸留水（25℃）を加え、前報<sup>15)</sup>に準じて調製した。加水量は既報に準じ<sup>12) ~14)</sup>、生地調製に最適な量を選定した（Table 1）。

前報<sup>15)</sup>と同様に充填、蒸煮そして切断したサンプルの乾燥を防ぐために、ただちにシリコン・オイル（0℃あるいは25℃）を満たした容器内に静置し、0℃あるいは25℃のインキュベーター内で1時間および24時間貯蔵し、クリープ測定に供した。

### (3) クリープ測定

1時間および24時間の貯蔵時間を経たサンプルをケースから取り出し、ただちに測定温度に保っておいしたシリコン・オイル中に漬け、ケースからの取り出しによる歪みの回復をはかり、かつ測定温度に到達せしめるために30分間静置した後、測定を開始した。以下、測定条件は、前報<sup>15)</sup>に準じた。

### (4) 活性化エネルギーと自由体積分率の算出

前報<sup>15)</sup>に準じ、10℃から55℃まで温度を変化させたクリープ曲線から、25℃を基準とした合成曲線を作成し、シフト・ファクター（ $a_T$ ）の温度依存性を示すWLF式を基に、みかけの活性化エネルギー $\Delta H_a$ と基準温度（25℃）における自由体積分率 $f_0$ を算出した（詳細は前報<sup>15)</sup>参照）。

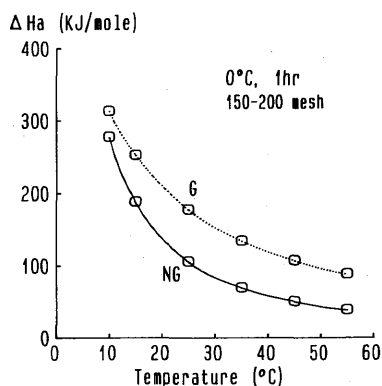


Fig. 1. Temperature dependences of apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , for "Dango" stored at 0°C for 1 h

G means the glutinous rice powder and NG the non-glutinous one.

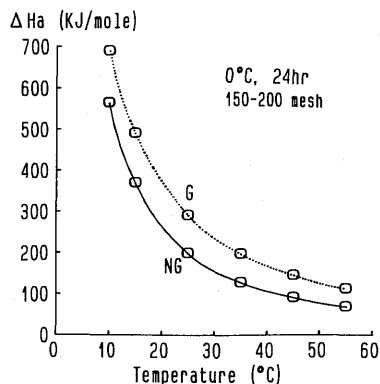


Fig. 2. Temperature dependences of apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , for "Dango" stored at 0°C for 24 h

G means the glutinous rice powder and NG the non-glutinous one.

Table 2. Effect of particle size of non-glutinous rice powder on the apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , fractional free volumes,  $f_0$ , and temperature constants,  $a_i$ , at reference temperature for "Dango" stored at 0°C for 1 h and 24 h

Mesh	$\Delta H_a$ (kJ/mol)		$f_0$ ( $\times 10^{-2}$ )		$a_i$ ( $\times 10^{-3}$ )	
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
60-100	80.6	154.1	26.8	13.9	8.4	4.0
100-150	89.3	168.1	24.6	12.7	7.3	3.7
150-200	106.8	197.9	19.1	10.8	5.3	3.2
200-250	96.3	176.9	22.1	11.8	6.4	4.4
250-	75.3	134.4	27.3	18.6	9.6	5.1

### 3. 実験結果

#### (1) 0°C貯蔵の粳団子（粳団子と糯団子の比較）

一例として、前報<sup>(5)</sup>での糯団子では最大のみかけの活性化エネルギー $\Delta H_a$ と最小の自由体積分率 $f_0$ を示した150~200メッシュの画分の米粉で調製した粳団子（NG、実線）を0°Cで1時間貯蔵した後、団子の粘弾性挙動の温度依存性から算出された $\Delta H_a$ の温度依存性をFig. 1に示した。Fig. 1には前報<sup>(5)</sup>で求められた糯団子（G、破線）の値も同時に図示した。糯団子の $\Delta H_a$ の温度依存性に比べて、粳団子の温度依存性の方が大きくなっていた。しかし、24時間貯蔵すると（Fig. 2）糯団子、粳団子ともに、 $\Delta H_a$ の温度依存性はよく似た挙動を示すようになった。

このことは、老化初期には、粳団子は高温での構造変化にあまりエネルギーがいらない、すなわち緩和し

やすい（流動しやすい）構造をしているが、糯団子は粳団子ほど高温での流動が容易に起こらないような構造であることを示している。しかし、老化が進行した24時間後には、低温での流動し難さと高温での流動しやすさの程度は糯団子、粳団子ともに相対的には、ほぼ同程度の増減となると考えられる。

すべての粒度画分でのデータを比較するために、基準温度における $\Delta H_a$ と、基準温度における自由体積分率 $f_0$ をTable 2に示した。

基準温度における活性化エネルギー $\Delta H_a$ は粒子が粗くなるにしたがって大きくなり、150~200メッシュの画分を最大としてそれ以上に粒子が細くなるとまた減少した。一方、基準温度における自由体積分率 $f_0$ と温度定数 $a_i$ は $\Delta H_a$ とは逆に150~200メッシュの画分で最小値を示した。これら、 $\Delta H_a$ と $f_0$ の粒度

の変化による挙動は、前報<sup>15)</sup>の糯団子と場合と同様の結果であった。

この結果を前報<sup>15)</sup>の糯団子のデータと比較検討すると、いずれの粒度画分においても糯団子の $\Delta H_a$ の方が梗団子のそれより大きく、糯団子の方が変形しにくい構造をしていることが確認された。また、糯団子の $\Delta H_a$ の方が梗のそれより大きいという現象は、貯蔵時間の長短に関係なく、同じ結果を示した。

一方、基準温度における自由体積分率 $f_0$ と温度定数 $a_i$ は、いずれの画分においても、そして貯蔵1時間後、24時間後ともに梗団子に比べて糯団子の値の方が小さくなっていた。このことは、梗団子に比べて糯団子の方がより緻密な構造をしていることを示している。

## (2) 室温(25℃)の梗団子(貯蔵温度の影響)

100~150メッシュの画分の梗米粉で調製された団子を例として、25℃貯蔵での活性化エネルギー $\Delta H_a$ の温度依存性をFig.3(1時間貯蔵)とFig.4(24時間貯蔵)に示した。0℃貯蔵と25℃貯蔵の場合の比較を容易にするために、Fig.3,4にはそれぞれ0℃貯蔵の値(破線)も図示した。

各温度での $\Delta H_a$ の値は、室温(25℃)貯蔵の団子より、低温(0℃)貯蔵団子の方が高くなっており、1時間後では(Fig.3)その差が小さいが、24時間貯蔵後(Fig.4)ではかなり大きくなっていった。そして、25℃貯蔵より0℃貯蔵の方が $\Delta H_a$ の温度依存性が若干大きくなっていった。

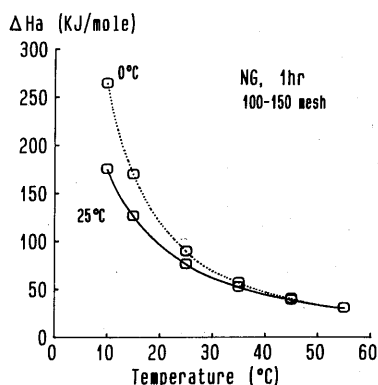


Fig.3. Temperature dependences of apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , for "Dango" prepared with non-glutinous rice powder and stored for 1 h

"Dangos" were stored at 0 and 25℃.

このことは、団子は低温で貯蔵するほど流動のためによりエネルギーが必要な構造をとりやすくなり、貯蔵時間が長くなるとよりそれが強調されるが、粘弾性の温度依存性挙動そのものには本質的な差がないということを示している。つまり、団子の老化に伴う構造変化は、ほぼ完全に物理的な現象であって、化学的変化を起こしていないと言える。そして、この老化に伴う物理的な構造変化は、低温でより促進されることを示している。

この挙動そのものは(データ提示は省略するが)、その他の粒度画分でもほぼ同じであった。ただし、 $\Delta H_a$ の値そのものは、前報の糯団子同様、使用した米粒の粒度画分により差がみられた。

そこで、米粉粒度画分の影響を検討するために、基準温度(25℃)におけるみかけの活性化エネルギー $\Delta H_a$ と自由体積分率 $f_0$ および温度定数 $a_i$ を各粒度画分について算出し、Table 3にまとめた。

前出の0℃貯蔵のデータ(Table 2)と比較すると、25℃での1時間貯蔵では、粒度の違いによる $\Delta H_a$ と $f_0$ の差が小さかったが、0℃貯蔵(前出、Table 2)では、150~200メッシュで $\Delta H_a$ の最大、 $f_0$ (および $a_i$ )の最小を示すという挙動がより顕著に現れていた。ただし、粒子の極端に細かい250メッシュ以上の梗米粉で調製された団子には、 $\Delta H_a$ と $f_0$ の貯蔵温度による差がほとんど見られず、逆に粒子の粗い60~100メッシュ画分には、特に $f_0$ に、貯蔵温度による差が大きく現れていた。

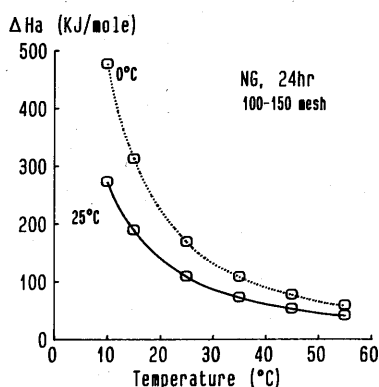


Fig.4. Temperature dependences of apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , for "Dango" prepared with non-glutinous rice powder and stored for 24 h

"Dangos" were stored at 0 and 25℃.

Table 3. Effect of particle size of non-glutinous rice powder on the apparent activation energies,  $\Delta H_a$ , fractional free volumes,  $f_0$ , and temperature constants,  $a_t$ , at reference temperature for "Dango" stored at 25 °C for 1 and 24 h

Mesh	$\Delta H_a$ (kJ/mol)		$f_0$ ( $\times 10^{-2}$ )		$a_t$ ( $\times 10^{-3}$ )	
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
60-100	61.3	91.1	38.5	26.3	12.2	8.5
100-150	77.1	108.5	24.1	18.0	9.0	5.8
150-200	85.8	122.6	22.1	17.1	6.7	4.7
200-250	77.1	110.3	23.6	18.9	8.8	5.3
250-	73.6	103.3	27.3	19.7	10.9	6.4

150~200 メッシュ画分に  $\Delta H_a$  の最大値と  $f_0$  の最小値が現れるという現象は、24 時間貯蔵すると、1 時間貯蔵より顕著になった。そして 24 時間貯蔵の場合、1 時間貯蔵の団子より貯蔵温度による差が、より大きくなっていた。ただし、詳細に結果を検討すると、室温貯蔵の場合は、60~100 メッシュ、すなわち最も粗い米粉で調製した団子の自由体積分率が他の画分に比べて極端に大きかったが、その他の画分にはそれほど大きな差はみられなかった。

貯蔵 1 時間の場合、冷蔵の場合も室温放置の場合も、60~100 メッシュ画分を例外として、 $\Delta H_a$  や  $f_0$  に及ぼす米粉粒子による影響が小さいのは、貯蔵の間に団子の構造が物理的に変化するという仮定にたてば、ある意味では当然の現象である。つまり、構造変化はまだ始まったばかりで、その変化が十分ではないと考えられるからである。しかし、逆に言えば、変化がみられないごく初期の貯蔵段階においてさえ、150~200 メッシュの画分に、小さいながらも、 $\Delta H_a$  の最大と  $f_0$  の最小が現れるのは興味深い結果であった。

#### 4. 考 察

梗デンプンはアミロースとアミロペクチンの混合系である。糯デンプンの場合、糊化の段階でまずアミロースの溶出が起こり<sup>5) 16) 17)</sup>、「ghosts」といわれるアミロペクチンの塊<sup>4)</sup>で補強されたアミロースゲルを形成する<sup>4)</sup>が、このようなゲルは、空孔の多い変形しやすい物質で埋められた高分子ゲルと同様<sup>4) 18) 19)</sup>の構造である。ゲル化する高分子同士の相反性はかなり一般的な現象<sup>20)</sup>で、通常 2 相混合ゲルを形成する<sup>4)</sup>。したがって、アミロースとアミロペクチンからなる梗デンプンゲルも、2 相混合ゲルの特殊なケースと考えられる<sup>4)</sup>。すなわち、アミロース~アミロペクチンの混合ゲルは、

Morris<sup>21)</sup> の分類にしたがえば、相分離した混合ゲルに当たる。

一方、糯デンプンゲルは、ほぼアミロペクチン~水系のゲルの一種と捉えることができ、アミロース~アミロペクチンの様な相反性<sup>20)</sup>はないと考えられるものの、アミロペクチン内に内部結晶領域とアモルファス領域が存在するので、やはり混合ゲルの性格を有していると考えられる。

本研究で得られた結果では、梗団子の自由体積分率は糯団子より大きかった。このことは、これまで指摘されていた梗デンプンが糯デンプンに比べて老化しやすいという報告<sup>7) 8)</sup>とは逆に、団子のような濃厚な系では糯デンプンの方が老化が速いという既報<sup>14)</sup>の結果を支持するものである。この結果について Fig. 5 のようなスキームで考察することにする。

梗団子では部分的に溶出したアミロース<sup>16) 17)</sup>に起因する粗い網状構造 (C) が存在し、アミロペクチンの内部アモルファス領域<sup>6)</sup>のガラス転移に起因する網状構造 (B) の中に、結晶領域の溶融に起因する密な凝集体 (A) が相分離して存在しており、一方、糯団子は内部アモルファス領域<sup>2)</sup>の細かい網目 (B) と凝集体 (A) とからなると考えられる。つまり、梗団子は 3 領域からなる混合ゲルで、糯団子は 2 領域混合ゲルと考えられる。

糯団子では Fig. 5 の B 領域はあまり大きくなく、アミロースの溶出に伴う<sup>16) 17)</sup>C 領域中に、わずかの B 領域を外周に備えた A 領域が凝集状態を形成していると考えられる。しかし、糯団子には C 領域は存在しないので、糊化時に内部アモルファス領域<sup>2)</sup>のガラス転移が梗団子より進行しており、B 領域は梗団子より大きいであろう。必然的に凝集状態の A 領域は梗団子より小さくなる。そうすると、糯団子は梗団子よ

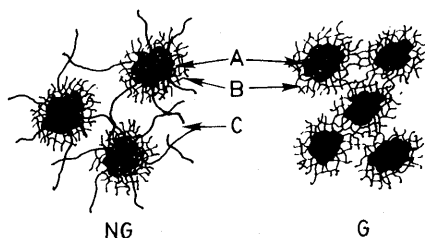


Fig. 5. Schematic diagram for the structure of "Dangos" with non-glutinous rice and glutinous rice

NG means the non-glutinous starch and G the glutinous one. Non-glutinous "Dango" consists of three phases. A: aggregates by melted intracrystalline amorphous regions consisting of dense branched amylopectin, B: network like phase by amorphous regions consisting of bulk amylopectin, and C: network like structure by leached amylose.

り系全体が密で凝集体同士が接近していると考えることができ、それゆえ糯団子の方が粳団子より自由体積分率が小さいと考えられる。

C領域のアミロースは本来再結晶化しやすいはずである。もし、希薄系の場合には、C領域のアミロース鎖は十分な長さを持ち、A、B領域は系全体の中ではまばらにしか存在しないので、粳デンプンは容易にゲル化する。しかし、アミロースの長い鎖が存在せず、A、B領域のみがまばらに（極端な場合にはかなりの距離で孤立して）存在しているような糯デンプンはゲル化には相当な時間を要する（あるいはゲル化しない）であろう。それゆえ、糯種の方が老化しにくいということになる。

しかし、団子のような濃厚系の場合、糯種デンプンでもB領域が十分接近していればゲル化し、その密度の高いものの方が当然ゲル化が速くなる。反面、濃厚系になるとアミロースの再結晶化が遅延するのは、アミロースの粗い網状構造（C）の間にA、B領域がかなりの密度で存在しているために、アミロース同士の接近が阻止されるとも考えられる。「アミロペクチンがアミロースの老化を阻害する」<sup>5)</sup>というの、後者の状態を指していると推察される。

したがって、デンプンの場合その老化のメカニズムは希薄系と濃厚系とでは基本的な相違があると考えられる。すなわち、Leloupら<sup>4)</sup>が「濃厚な」と記述している1.5%というようなデンプン～水系はまだ希薄系であり、このような系で粳種が糯種デンプンより老

化が速くても、団子のような50%以上の濃厚系では必ずしも希薄系同様の結果が得られるわけではなく、むしろ濃厚系では、上述の考察のごとく、糯種のデンプンの方が老化が速いと考えられる。

自由体積分率が小さく、系全体が密で均一化されたようなものは、不均一で空隙の多い構造をしている自由体積分率の大きいものより、流動のための活性化エネルギーが大きくなる<sup>15)</sup>。したがって、粳団子より糯団子の方が活性化エネルギーが大となるが、このことが弾性率が高いということを示すわけではない。

調製直後では、糯団子は粳団子よりコンプライアンスが大きい<sup>12)</sup>（その逆数すなわち弾性率は小さい<sup>14)</sup>）ことをすでに報告した。

粳デンプンゲルの場合は、C領域の網目にA、B両領域が充填剤として存在しているような構造であり、糯デンプンゲルの場合はB領域の網目にA領域が充填剤として存在しているような構造とも考えられる。これを、Morrisの2相混合ゲルのfilled gel<sup>21)</sup>の一種と捉えれば、ゲルの弾性率は充填剤補強効果<sup>21)</sup>の反映と考察できる。

グルテン～水系にデンプン粒を添加し緩和弾性率を測定したMatsumoto<sup>22)</sup>も、デンプン粒には充填剤補強効果（filler reinforcement effect）がある、すなわち充填剤であるデンプン粒の体積分率が増加するにしたがって系の弾性率が上昇することを報告している。

上記のような推測を実証するためには、水分含量を揃え（濃度を統一し）、かつデンプンゲルでの検討が必要であろう。デンプン濃度を同一にした各種の糯あるいは粳種デンプンゲルの老化過程の速度論的解析では、本結果を支持する結果が得られているが、これについては糊化過程での粘弾性挙動変化とあわせて、別途報告の予定である。

## 5. 要 約

米粉粒度の異なる粳米粉のみで調製した団子（粳団子）を0℃および25℃で1時間および24時間貯蔵し、活性化エネルギー $\Delta H_a$ と自由体積分率 $f_0$ を算出し、糯米粉のみで調製した団子（糯団子）と比較検討した。

(1) いずれの測定温度においても、粳団子の $\Delta H_a$ は糯団子のそれより小さくなっていた。

(2) いずれの粒度画分においても、 $\Delta H_a$ は粳団子の方が糯団子より小さく、 $f_0$ は大きくなっていた。

(3) 糯団子同様、150～200メッシュの米粉で調製された粳団子の $\Delta H_a$ は最大となり、 $f_0$ は最小となった。

(4) 150~200 メッシュの米粉で調製された団子が  $\Delta H_a$  の最大,  $f_0$  の最小値を示すという現象は, 貯蔵温度 (0℃と25℃), 貯蔵時間 (1時間と24時間) に関わらず, 同じであった。

以上の事から, 粒子の大きな米粉で調製された団子は空隙の多い構造をしているが, 150~200 メッシュで最も空隙の少ない構造となり, 糯団子は粳団子よりさらに空隙の少ない最密充填に近い密な構造をしているために, 老化が速く進行すると考えられた。

本研究の遂行に当たり, 実験に尽力下さった増村淳子, 増井美和子さんに感謝いたします。

### 引用文献

- 1) 檜作 進: 澱粉ノリの老化, 澱粉科学ハンドブック (二國二郎監修), 朝倉書店, 東京, 39~42 (1977)
- 2) Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J. and Juliano, B. O.: *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 6~14 (1986)
- 3) Hosney, R. C.: Principles of Cereal Science and Technology, American Association of Cereal Chemists Inc., Minnesota, 54 (1986)
- 4) Leloup, V. M., Colonna, P. and Buleon, A.: *J. Cereal Sci.*, **13**, 1~13 (1991)
- 5) Miles, M. J., Morris, V. J. and Ring, S. G.: *Carbohydr. Res.*, **135**, 257~269 (1985)
- 6) Miles, M. J., Morris, V. J., Ring, S. G. and Orford, P. D.: *Carbohydr. Res.*, **135**, 270~281 (1985)
- 7) Katz, J. R.: *Z. Phys. Chem.*, **150**, 37~59 (1930)
- 8) Ring, S. G., Colonna, P., I'Anson, K. J., Kalichevsky, M. T., Miles, M. J., Morris, V. J. and Orford, P. D.: *Carbohydr. Res.*, **162**, 277~293 (1987)
- 9) Whistler, R. L. and Johnson, C.: *Cereal Chem.*, **25**, 418~424 (1948)
- 10) Pfannemuller, B. P., Myerhofer, H. and Schulz, R. C.: *Biopolymers*, **10**, 243~261 (1971)
- 11) Takeda, Y., Hizukuri, S. and Juliano, B. O.: *Carbohydr. Res.*, **168**, 79~89 (1987)
- 12) 勝田啓子, 西村彰夫, 三浦 靖: 家政誌, **44**, 255~261 (1993)
- 13) 勝田啓子: 家政誌, **44**, 929~933 (1993)
- 14) 勝田啓子, 三浦 靖: 家政誌, **44**, 935~940 (1993)
- 15) 勝田啓子, 高橋洋子, 佐藤恵美子: 家政誌, **46**, 423~429 (1995)
- 16) Doublier, J. L., Llamas, G. and Lemeur, M.: *Carbohydr. Polym.*, **7**, 251~275 (1987)
- 17) Schoch, T. J.: *Bakers Dig.*, **39**, 48~53 (1965)
- 18) Ellis, H. S. and Ring, S. G.: *Carbohydr. Polym.*, **5**, 201~213 (1985)
- 19) Brownsey, G. J., Ellis, H. S., Ridout, M. J. and Ring, S. G.: *J. Rheol.*, **31**, 635~649 (1987)
- 20) Watase, M. and Nishinari, K.: *Rheol. Acta*, **19**, 220~225 (1980)
- 21) Morris, V. J.: Multicomponent Gels, Gums and Stabilisers for the Food Industry 3 (ed. by Phillips, G. O., Wedlock, D. J. and Williams, P. A.), Elsevier Appl. Sci. Publishers, London and New York, 87~99 (1985)
- 22) Matsumoto, S.: Food Texture and Rheology (ed. by Sherman, P.), Academic Press, London, 291~301 (1979)